

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-213130
 (43)Date of publication of application : 30.07.2003

(51)Int.CI. C08L 79/08
 C08G 73/10
 C09D179/08
 C09J179/08

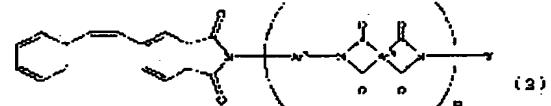
(21)Application number : 2002-017316 (71)Applicant : NIPPON STEEL CHEM CO LTD
 (22)Date of filing : 25.01.2002 (72)Inventor : FURUKAWA NOBUYUKI

(54) POLYIMIDE RESIN COMPOSITION AND FIRE-RESISTANT ADHESIVE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyimide resin composition that is excellent in heat-resistance and adhesion to a metal such as copper or stainless steel, and good in electrical characteristics and mechanical characteristics.

SOLUTION: The polyimide resin composition comprises an aromatic polyimide A and a polyimide B having phenylethynyl group at the end in a weight ratio of the former to the latter (A/B) of 95/5-80/20. Polyimide B is shown by formula (2) (wherein Ar2 shows a bivalent organic group a main component of which is a bivalent aromatic group having at least one aromatic ring, Y shows a phenylethynyl phthalic acid imide-containing group same as a left terminal or hydrogen, an amino-terminus, an acid-terminus, or a terminal group obtained by modifying these terminals, and (m) is an integer of 1-10).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-213130
(P2003-213130A)

(43) 公開日 平成15年7月30日 (2003.7.30)

(51) Int.Cl.
C 08 L 79/08
C 08 G 73/10
C 09 D 179/08
C 09 J 179/08

識別記号

F I
C 08 L 79/08
C 08 G 73/10
C 09 D 179/08
C 09 J 179/08

テーマコード(参考)
Z 4 J 002
4 J 038
Z 4 J 040
Z 4 J 043

審査請求 未請求 請求項の数 7 OL (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2002-17316(P2002-17316)

(22) 出願日 平成14年1月25日 (2002.1.25)

(71) 出願人 000006644
新日鐵化学株式会社
東京都品川区西五反田七丁目21番11号
(72) 発明者 古川 信之
福岡県北九州市戸畠区大字中原先の浜46番
地の80 新日鐵化学株式会社総合研究所内
(74) 代理人 100082739
弁理士 成瀬 勝夫 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリイミド樹脂組成物及び耐熱接着剤

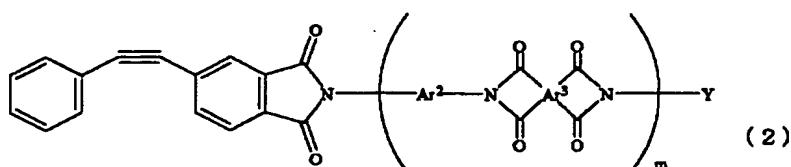
(57) 【要約】

【課題】 耐熱性において優れ、銅やステンレス等の金属に対する密着性にも優れ、電気特性や機械的特性も良好なポリイミド樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 芳香族ポリイミドAと、末端にフェニル

エチニル基を有するポリイミドBを95/5~80/20の重量比で配合してなるポリイミド樹脂組成物。ここで、ポリイミドBは、下記一般式(2)で表される。

【化1】

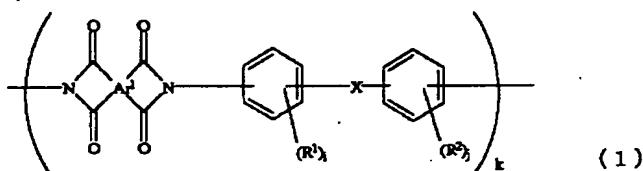


(Ar²は少なくとも一つの芳香族環を有する2価の芳香族基を主成分とする2価の有機基、Yは左側末端と同じフェニルエチニルフタル酸イミド含有基又は水素、アミン末

端、酸末端又はこれら末端を変性した末端基であり、mは1~10の整数を示す)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)

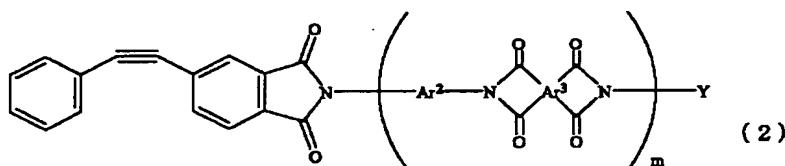


(式中、Ar¹は少なくとも一つの芳香族環を有する4価の有機基、R¹及びR²は独立に、炭素数1～6の有機基を示し、Xは-O-、-S-、-SO₂-又は2価の有機基を示し、i、jは0～4の整数を示し、kは1以上の整数を示す)で表さ

【化1】

れる繰り返し単位からなるポリイミドAと、下記一般式(2)

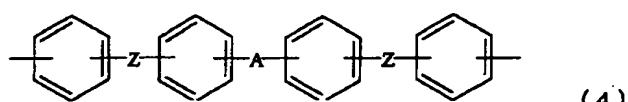
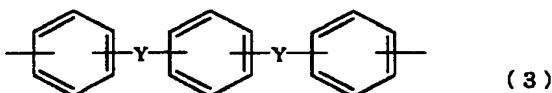
【化2】



(Ar²は少なくとも一つの芳香族環を有する2価の芳香族基を主成分とする2価の有機基、Yはフェニルエチニルフタル酸イミド含有基又は水素、アミン末端、酸末端又はこれら末端を変性した末端基であり、mは1～10の整数を示す)で表されるフェニルエチニル末端構造を有するポリイミドBを必須成分とするポリイミド樹脂組成物であって、重量比A/Bが、99/1～1/99の範囲であることを特徴とするポリイミド樹脂組成物。

【請求項2】 一般式(2)におけるAr²の10モル%以上が、下記一般式(3)又は下記一般式(4)で表される2価の有機基である請求項1に記載のポリイミド樹脂組成物。

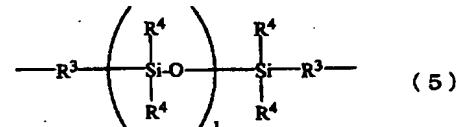
【化3】



(式(3)中、Yは-O-、-C(CH₃)₂-で表される基を示す。式(4)中、Zは存在しないか、-O-、-C(CH₃)₂-又は-C(F₃)₂-を示し、Aは存在しないか、-C(CH₃)₂-、-CO-、-O-、-S-、-SO₂-、-CH₂-又は-C(F₃)₂-を示す)

【請求項3】 一般式(2)におけるAr²の10～50モル%が、下記一般式(5)

【化4】



(式中、R³は炭素数1～7の炭化水素基、R⁴はメチル基、イソプロピル基、フェニル基又はビニル基を示し、iは1～20の整数を示す)で表される2価の有機基である請求項1又は2に記載のポリイミド樹脂組成物。

【請求項4】 芳香族テトラカルボン酸二無水物と2つ以上の芳香族環を有するジアミンを反応させて得られるポリイミドAと、芳香族テトラカルボン酸二無水物とフェニルエチニル無水フタル酸と少なくとも1つの芳香族環を有する芳香族ジアミンを50モル%以上含むジアミンを反応させて得られるポリイミドであって、末端の50モル%以上がフェニルエチニル基であるポリイミドBとを、1/99～99/1の重量割合で混合してなるポリイミド樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載のポリイミド樹脂組成物からなる耐熱接着剤。

【請求項6】 請求項1～4のいずれかに記載のポリイミド樹脂組成物を有機溶媒に溶解してなるワニス。

【請求項7】 請求項1～4のいずれかに記載のポリイミド樹脂組成物を硬化してなる硬化物。

【発明の詳細な説明】

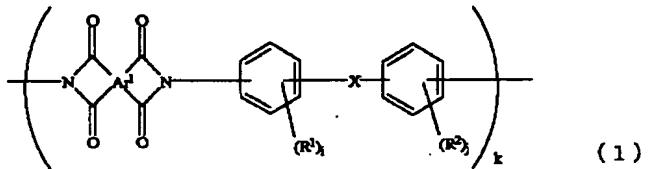
【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は直鎖型ポリイミドと末端にフェニルエチニル基を有するポリイミドからなるポリイミド樹脂組成物と耐熱性に優れたその硬化物に関する。また、本発明はこれを含む耐熱性接着剤及びワニスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、様々なポリイミド樹脂が開発され、その優れた耐熱特性に加え、機械的特性、電気的特性、更には難燃性の点においても優れているため、電気・電子部品用部材、耐熱フィルム、絶縁ワニス、耐熱接着剤、成型材料として幅広く利用されている。フレキシブルプリント回路基板用銅張積層板、多層プリント回路基板用接着フィルム、プリント回路基板用カバーフィルム、半導体コーティング剤、アンダーフィル剤、TAB用封止材、更には航空宇宙分野の部材として用いられている。特に、最近、熱可塑性で成型可能なポリイミド樹脂や有機溶剤に可溶なポリイミド樹脂が開発され、その応用分野が広がっている。特に、半導体やプリント回路基板の分野では、耐熱性とともに高い信頼性が必要なため、機械的特性とともに電気的特性に優れたポリイミド材料が用いられるようになってきた。また、最近、環境問題の観点から、鉛フリーのハンダ材料が用いられつつあり、高いハンダ耐熱温度を有する材料の開発が望まれていた。

【0003】これらの目的のため、近年、溶融成型が可能なポリイミド（米国特許3,847,867号、3,847,869号）が開発されているが、ガラス転移温度が215°C程度と低く、また、耐薬品性に劣る等の欠点を有していた。また、ガラス転移温度が比較的高く、耐薬品性にも優れた溶融成型可能な樹脂も開発されている（米国特許4,847,349号、5,087,689号）。しかしながら、これらは成型を行う上において250°C以上の温度が必要であった。また、分子鎖末端にマレイミド構造を有する熱硬化性ポリイミドも報告されている（F. D. Darmory, Int'l. SAMPE Symp., 693, No. 19 (1974)）。しかし、これらは、硬化後の機械的特性、特に、引張伸びが小さく、衝撃強度も低く、また、熱分解温度が低下するため満足のゆくものではなかった。



（式中、Ar¹は少なくとも一つの芳香族環を有する4価の有機基、R¹及びR²は独立に、炭素数1～6の有機基を示し、Xは-O-、-S-、-SO₂-又は2価の有機基を示し、i、jは0～4の整数を示し、kは1以上の整数を示す）で表さ

【0004】近年、分子鎖に可とう性をもたせた熱可塑性ポリイミドも開発され、ワニス状あるいはフィルム状耐熱性接着剤として利用されている（特開平3-177472号公報）。また、ジアミノシロキサン等のソフトセグメントを共重合させたポリイミドも報告されている（特開平4-36321号公報、特開平5-112760号公報）。しかし、これらは、いずれも直鎖型の熱可塑性ポリイミドであり、ガラス転移温度以上での強度が極端に低下するため、高温時の接着強度が大幅に低下するという欠点を有していた。また、一般にこれらのポリイミド樹脂を単独で、接着剤あるいは接着フィルムとして用いた場合、充分な接着強度が得られず、また、これらは、耐有機溶剤性という点で問題があった。また、ポリイミド鎖の末端に架橋反応性を有する熱硬化型ポリイミドも開発されている（特開平3-259980号公報）。しかし、これらは、低分子量のオリゴマーであるため、フィルム形成が困難で、ワニスとしての使用に限定される。また、高い硬化温度を必要とするという欠点を有していた。

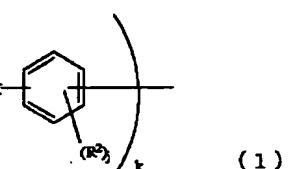
【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の欠点を克服し、耐熱性、耐有機溶剤性において優れ、銅やステンレス等の金属に対する密着性にも優れた特性を有するポリイミド樹脂組成物を提供することを目的とする。他の目的は、直鎖型ポリイミドと末端にアセチレン基を有する熱硬化型ポリイミドからなり、フィルム形成が可能なポリイミド樹脂組成物を提供することである。他の目的は、これを含むワニス、耐熱接着剤を提供することである。

【0006】

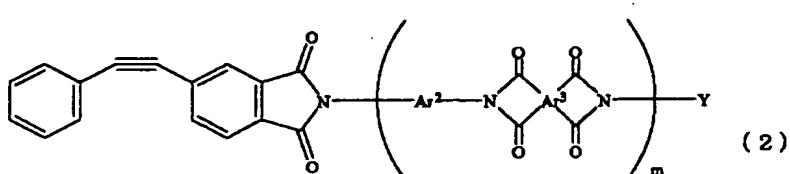
【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、下記一般式（1）

【化5】



れる繰り返し単位からなるポリイミドAと、下記一般式（2）

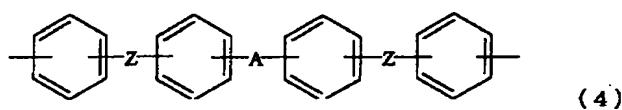
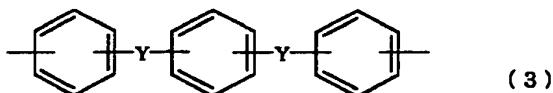
【化6】



(Ar^2 は少なくとも一つの芳香族環を有する2価の芳香族基を主成分とする2価の有機基、 Y はフェニルエチニル基又は水素、アミン末端、酸末端又はこれら末端を封止した末端基であり、 m は1～10の整数を示す)で表されるフェニルエチニル末端構造を有するポリイミドBを必須成分とするポリイミド樹脂組成物であって、重量比A/Bが、99/1～1/99の範囲であることを特徴とするポリイミド樹脂組成物である。

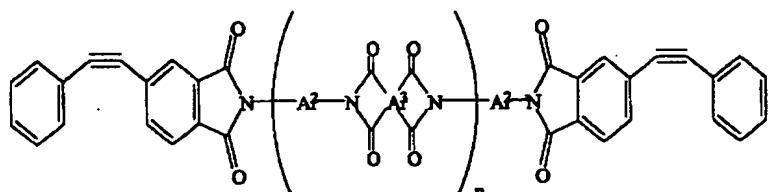
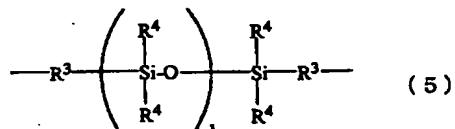
【0007】ここで、一般式(2)における Ar^2 の10モル%以上が、下記一般式(3)又は下記一般式(4)で表される2価の有機基であることが好ましい。

【化7】



(式(3)中、 Y は-0-、-C(CH₃)₂-で表される基を示す。式(4)中、 Z は存在しないか、-0-、-C(CH₃)₂-又は-C(CF₃)₂-を示し、 A は存在しないか、-C(CH₃)₂-、-CO-、-O-、-S-、-SO₂-、-CH₂-又は-C(CF₃)₂-を示す)【0008】更に、一般式(2)における Ar^2 の10～50モル%が、下記一般式(5)で表される2価の有機基であることも好ましい。

【化8】



ここで、 Ar^2 、 Ar^3 及び n は、一般式(2)の Ar^2 、 Ar^3 及び m と同じ意味を有する。そして、 Y の少なくとも一部はフェニルアセチレン基であることがよい。ポリイミドAとポリイミドBの割合(重量比率)は上記範囲にある必要があるが、10/90～50/50の範囲にあることをが好ましい。本発明のポリイミド樹脂組成物は、熱処理により末端フェニルエチニル基が架橋反応することにより、硬化物を形成する。

【0011】一般式(1)及び(2)において、 Ar^1 及び Ar^3 は独立に、少なくとも一つの芳香族環を有する4価

(式中、 R^3 は炭素数1～7の炭化水素基、 R^4 はメチル基、イソプロピル基、フェニル基又はビニル基を示し、 l は1～20の整数を示す)

【0009】また、本発明は、芳香族テトラカルボン酸二無水物と2つ以上の芳香族環を有するジアミンを反応させて得られるポリイミドAと、芳香族テトラカルボン酸二無水物とフェニルエチニル無水フタル酸とを少なくとも1つの芳香族環を有する芳香族ジアミンを50モル%以上含むジアミンを反応させて得られるポリイミドであって、末端の50モル%以上がフェニルエチニル基であるポリイミドBとを、1/99～99/1の重量割合で混合してなるポリイミド樹脂組成物である。更に、本発明は、上記ポリイミド樹脂組成物からなる耐熱接着剤、又は上記ポリイミド樹脂組成物を有機溶媒に溶解してなるワニスである。また、本発明は、上記ポリイミド樹脂組成物を硬化させてなる硬化物である。

【0010】本発明のポリイミド樹脂組成物は、一般式(1)で表される繰り返し単位からなるポリイミド(ポリイミドAという)と、一般式(2)で表されるポリイミド(ポリイミドBという)を必須成分とする。ポリイミドAは、一般式(1)で表される繰り返し単位のみからなってもよく、他の繰り返し単位を含んでもよいが、一般式(1)で表される繰り返し単位を50モル%以上、好ましくは80モル%以上含むことがよい。また、ポリイミドBは、一般式(2)で表されるポリイミドである。一般式(2)において、 Y は式の左側の末端基と同じフェニルエチニルフタル酸イミド基を有する基(フェニルアセチレン基と略称することもある)であることができる他、水素、その他の末端基であることもできる。その他の末端基である場合、酸末端、アミン末端等があり得るが、それが末端封止剤等と反応したものであってもよい。 Y がフェニルアセチレン基となったポリイミドBは、次式で表すことができる。

【化9】

の有機基であり、芳香族テトラカルボン酸の残基に相当する。かかる4価の有機基は、後記するポリイミドA及びBの原料としての芳香族テトラカルボン酸二無水物から容易に理解される。

【0012】一般式(1)において、 X で結合した二つのベンゼン環からなる2価の有機基は、芳香族ジアミン残基に相当する。かかる2価の有機基は、後記するポリイミドAの原料としての芳香族ジアミンから容易に理解される。上記ベンゼン環にはアルキル基、フェニル基、エステル基、アミド基等の炭素数1～6の有機基や、ハ

ロゲン等の置換基を4つまで有することができる。好ましい置換基としては、メチル基、エチル基等の炭素数3以下の低級アルキル基である。また、Xはアルキレン、アルキリデン、アリーレンの2価の有機基や、O、S、SO₂等の2価の基を示すが、2価の有機基としては、炭素数1～3のアルキレン又はアルキリデンが好ましい。

【0013】一般式(1)において、kは繰り返し数を示し、1以上の整数である。ポリイミドAの重量平均分子量は2000～20000の範囲が好ましい。一般式(2)において、mは繰り返し数を示し、1～10の範囲である。ポリイミドBの重量平均分子量は500～5000の範囲が好ましい。

【0014】一般式(2)において、Ar²は少なくとも一つの芳香族環を有する2価の有機基であり、芳香族ジアミンの残基に相当する。かかる2価の有機基は、後記するポリイミドBの原料としての芳香族ジアミンから容易に理解される。Ar²の一部又は全部は一般式(3)又は(4)で表される基であること、Ar²の一部が一般式(5)で表される基であることが好ましい。ポリイミド鎖に可とう性及び接着・密着性を向上させるため、一般式(2)におけるAr²の10モル%以上、好ましくは50モル%以上、より好ましくは80モル%以上が、上記一般式(3)又は(4)で表される基であることがよい。また、ポリイミド鎖の可とう性を向上させるため、一般式(2)におけるAr²の10～50モル%、好ましくは10～30モル%が、上記一般式(5)で表される基であることがよい。この場合、上記一般式(3)で表される基と上記一般式(4)で表される基の合計は、Ar²の60モル%、好ましくは90モル%以上であることがよい。更に、一般式(1)におけるジアミン残基も、その10モル%以上、好ましくは50モル%以上、より好ましくは80モル%以上が、上記一般式(3)又は(4)で表される基であることがよい。また、10～50モル%、好ましくは10～30モル%が、上記一般式(5)で表される基であることも有利である。

【0015】

【発明の実施の形態】ポリイミドAは、芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとを反応させることにより合成することができる。芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンのモル比は1:0.95～1.05、好ましくは1:0.97～1.03の範囲とすることがよい。

【0016】ポリイミドAの原料として用いられる芳香族テトラカルボン酸二無水物の具体例としては、ピロメリット酸二無水物(PMDA)、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物(DSDA)、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)、2,3',3,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(a-BPD A)、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA)、2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物(BDCF)、2,2'-ビ

ス(2,3-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物(a-ODPA)、2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物(BDCP)、2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物(BDCF)、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物(NTCA)、シクロヘキサン-1,2,3,4-テトラカルボン酸二無水物(CPTA)、ピロリジン-2,3,4,5-テトラカルボン酸二無水物(PTCA)、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸二無水物(BTCA)等をあげることができるが、これらに限定されることなく、種々の芳香族テトラカルボン酸二無水物を用いることができる。また、これらは、1種又は2種以上を組み合わせて用いることができる。耐熱性向上、熱膨張係数を抑制する観点から、ピロメリット酸二無水物(PMDA)が好ましく、可とう性付与と有機溶剤への溶解性付与の観点からは、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物(DSDA)、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)、2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物(BDCF)を用いることが好ましい。

【0017】ポリイミドBは、フェニルエチニル無水タル酸(PEPA)、芳香族ジアミンを50モル%以上含むジアミンを反応させることにより合成することができる。PEPA、芳香族テトラカルボン酸二無水物とジアミンのモル比は、(PEPAのモル数×2+芳香族テトラカルボン酸二無水物のモル数):ジアミンのモル数=1:0.95～1.05、好ましくは1:0.97～1.03の範囲とすることがよい。また、PEPAのモル数:芳香族テトラカルボン酸二無水物のモル数は、2:1～19、好ましくは1:2～8程度の範囲とすることがよい。

【0018】ポリイミドBの原料として用いられる芳香族テトラカルボン酸二無水物の具体例としては、ピロメリット酸二無水物(PMDA)、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物(DSDA)、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)、2,3',3,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(a-BPD A)、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA)、2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物(BDCF)、2,2'-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物(a-ODPA)、2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物(BDCP)、2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物(BDCF)、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物(NTCA)、シクロヘキサン-1,2,3,4-テトラカルボン酸二無水物(CPTA)、ピロリジン-2,3,4,5-テトラカルボン酸二無水物(PTCA)、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸二無水物(BTCA)等をあげることができるが、これらに限定されることなく、種々の芳香族テトラカルボン酸二無水物を用いることができる。また、これらは、1種又は2種以

上を組み合わせて用いることができる。耐熱性向上、熱膨張係数を抑制する観点から、ピロメリット酸二無水物 (PMDA) が好ましく、可とう性付与と有機溶剤への溶解性付与の観点からは、3,3',4,4'－ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物 (DSDA) 、3,3',4,4'－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) 、2,2'－ビス (3,4－ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物 (BDCF) を用いることが好ましい。

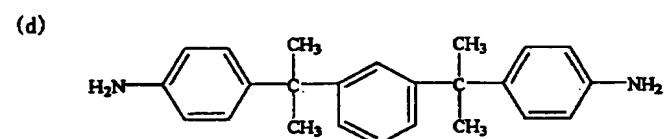
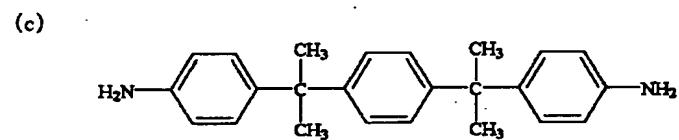
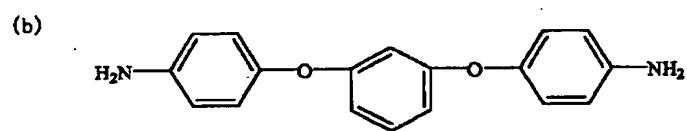
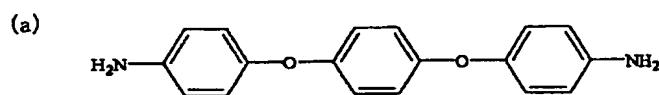
【0019】ポリイミドA及びBの合成原料として用いられるジアミンは、2環以上の芳香族環を有するものであれば共通して使用することができる。しかし、ポリイミドBの合成原料として用いられるジアミンは、1つの芳香族環を有するものであっても使用することができる。更に、ポリイミドBの原料として用いられるジアミンとしては、50モル%以上、好ましくは70モル%以上が少なくとも1つ、好ましくは少なくとも2つの芳香族環と2つのアミノ基を分子内に有する芳香族ジアミンが使

用できる。芳香族ジアミンとしては、可とう性向上の観点から、少なくとも3つのフェニレン環を有する芳香族ジアミンであることが好ましい。芳香族ジアミン以外のジアミンとしては、前記一般式(4)で表されるシロキサン基を有するジアミンであることが望ましい。

【0020】ポリイミドA及びBの合成原料として用いられる芳香族ジアミンの好ましい具体例としては、2つのフェニレン環を有するジアミノ化合物として、4,4'－ジアミノジフェニルエーテル、4,4'－ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'－ジアミノジフェニルスルфон、4,4'－ジアミノジフェニルメタン、2,2'－ビス(4－アミノフェニル)プロパン、2,2'－ビス(4－アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン等が挙げられる。

【0021】3つのフェニレン環を有する芳香族ジアミンの好ましい具体例としては、次の(a)～(d)で表されるようなジアミノ化合物が挙げられる。

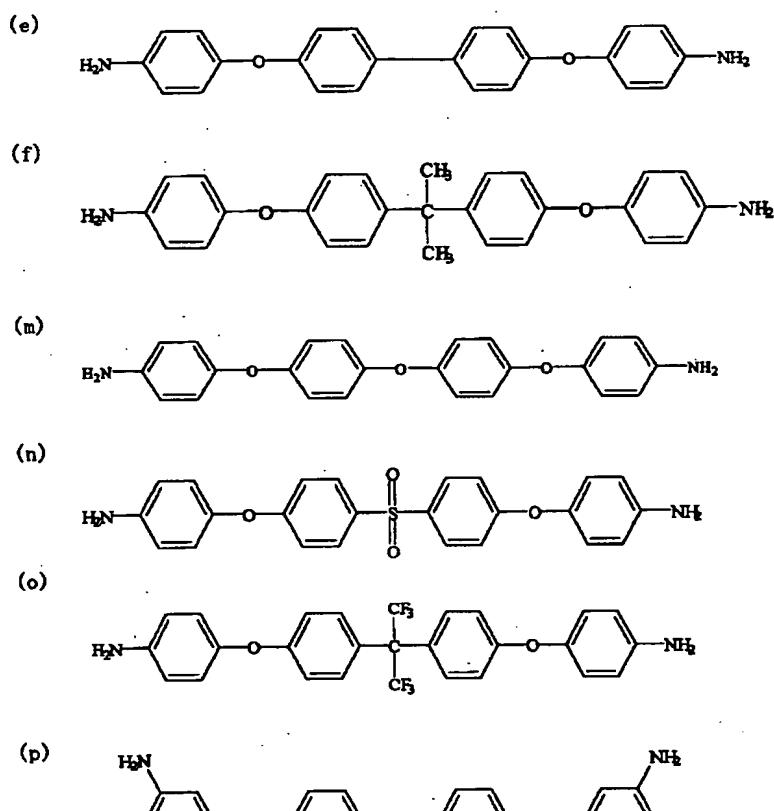
【化10】



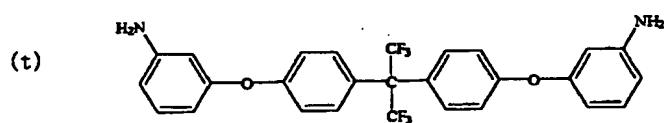
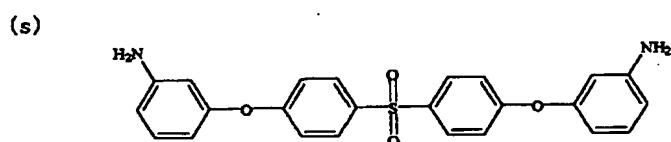
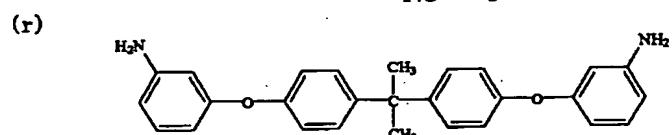
【0022】4つのフェニレン環を有する芳香族ジアミンの好ましい具体例としては、次の(e)～(t)で表される

ような芳香族ジアミンが挙げられる。

【化11】

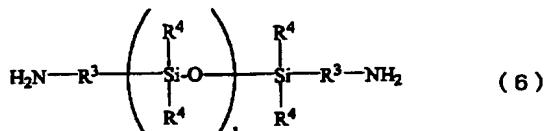


【0023】



【0024】ポリイミドBの原料として用いられるシロキサンジアミンとしては、上記一般式(5)で表される単位を有するシロキサンジアミンがある。一般式(5)で示される単位を構成するために用いるシロキサン系のジアミンとしては、下記一般式(6)

【化12】



で示される、ジアミノポリシロキサンが挙げられる。一般式(6)におけるR³、R⁴及びIは、一般式(5)と同じ意味を有する。

【0025】ポリイミドAの合成方法としては、1) 低温溶液重合により、ポリイミド前駆体溶液を合成したのち、化学的あるいは熱的に閉環させて、イミド化する方法が挙げられる。ポリイミド原料であるテトラカルボン酸二無水物とジアミンをモル比を変えることにより、重合粘度を調製することができるが、通常、1.0:0.9~1.1の範囲で調製することにより、フィルム形成が可能なポリイミド前駆体溶液あるいはポリイミド溶液を得ることが出来る。

【0026】ポリイミドBの合成方法としては、上記方法と同様、低温重縮合により合成することができるが、フェニルエチル無水フタル酸(a)とテトラカルボン酸無水物(b)のカルボン酸無水物基数の合計が、ジアミン(c)のアミノ基数と同じになるようにして反応させることができが好ましい。更に、これらの原料のモル比が、(a)/(b)/(c) = 40/80/100 ~ 2/99/100の範囲であることが好ましい。

【0027】本発明のポリイミド樹脂組成物は、直鎖型ポリイミドと末端フェニルエチニル基を有するポリイミドからなる樹脂組成物であり、末端フェニルエチニル基は、300℃～400℃に加熱することにより架橋反応が進行させることができる。この反応を進行させることにより、耐熱性向上、耐薬品性向上更に金属基材に対する接着強度を向上させることができる。また、直鎖型ポリイミドと樹脂組成物を形成させるため、フィルム状に加工して用いることが可能で、加熱硬化後においても機械的特性に優れた材料となる。ポリイミドAは軟化点又はTgが150℃以上であり、ポリイミドBは軟化点又はTgが150℃以上であることが好ましく、これらの混合は溶液状態で混合する方法、前駆体溶液で混合してイミド化し、乾燥する方法などがある。また、ポリイミドAの遷元粘度は、0.3～1.5dL/g程度であることがよい。

【0028】本発明のポリイミド樹脂組成物は、ポリイミドA及びポリイミドB以外の樹脂成分やフィラー、顔料等のその他の成分を含むことができるが、全樹脂成分中に上記ポリイミドA及びポリイミドBは50wt%以上、好ましくは80wt%以上含むことがよい。

【0029】本発明のポリイミド樹脂組成物は、直鎖ポリイミドと末端アセチレン基を有するポリイミドから成り、末端アセチレン基を有するポリイミドは、加熱により架橋構造を形成させることができる。また、直鎖型ポ

リイミドと樹脂組成物を形成しているため、フィルム状に加工して用いることができる。これらは、耐熱性、基材密着性に優れ、耐有機溶剤性を向上させることができ、電気特性や機械的特性も良好なため、耐熱接着剤、プリント配線板用積層板、プリント配線板、半導体封止材、半導体搭載用モジュール、その他各種電子部品の組み立て用周辺部材として、また、自動車、航空機部材、建築部材等、更には、炭素繊維や炭素電極、各種複合材料等のバインダーやマトリックス樹脂、あるいは接着材料として用いることができる。本発明の耐熱接着剤は、本発明のポリイミド樹脂組成物を有効成分とする。してからなる。本発明のワニスは、本発明のポリイミド樹脂組成物を有機溶媒に溶解してなる。この場合、ポリイミドを溶媒中で合成する場合、それを有機溶媒とすることができる。本発明の硬化物は、ポリイミド樹脂組成物を加熱して、エチニル基を架橋させることにより得られ、耐熱性、耐溶剤性等に優れる。

(0030)

【実施例】以下、実施例により、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の樹脂原料の略号は、本文中に記載したもの以外は、次を意味する。

DADE: 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル

TPEQ: 1, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン

BAPP: 2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン

BAPS: ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン

BAPSM: ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン

BAPB: ビス[4-(4-アミノフェノキシ)]ビフェニル
PSX800: 東レ・ダウコーニング社製(BY16-853C)、一般式(6)で示される平均分子量800のジアミノポリシリカゴム

PSX1000: 東レ・ダウコーニング社製 (BY16-853)、一般式 (6) で示される平均分子量1000のジアミノポリシリカサン

【0031】寒施例1

ポリイミドA溶液の合成

Dean-Stark型脱水冷却装置、搅拌翼を取り付けた1LのセバラブルフラスコにN-メチル-2-ピロリジノン(NMP)200mLとトルエン100mLを入れ、氷冷により25℃以下に温度を保ち、窒素気流下で、BTDA(32.2g、0.1モル)及びPSX800(8g、0.01モル)を少量ずつ滴下させた後、2時間反応させた。その後、ジアミンBAPS(37.1g、0.09モル)を粉体のまま少量ずつ投入した。2時間反応し充分ポリアミド酸の重合を進行させた後、トルエン還流が起こるまで温度を徐々に上昇させ、イミド化脱水反応により生成する水を重合反応系外に除

去した。脱水イミド化反応が終了した後、更に、1時間150°Cにて搅拌を行い反応を終了させた。得られたポリイミド樹脂にNMPを加え固形分濃度が20重量%となるように調整した。樹脂原料組成及び樹脂の溶液粘度を表1に示した。

【0032】ポリイミドB溶液の合成

Dean-Stark型脱水冷却装置、搅拌翼を取り付けた1LのセバラブルフラスコにN-メチル-2-ピロリジノン(NMP)200mLとトルエン100mLを入れ、氷冷により25°C以下に温度を保ち、窒素気流下で、PEPA(4.9g、0.02モル)、BTDA(29.0g、0.09モル)及びジアミンBAPS(37.1g、0.1モル)を粉体のまま少量づつ投入した。2時間反応し充分ポリアミド酸の重合を進行させた後、トルエン還流が起こるまで温度を徐々に上昇させ、イミド化脱水反応により生成する水を重合反応系外に除去した。脱水イミド化反応が終了した後、更に、1時間150°Cにて搅拌を行い反応を終了させた。得られたポリイミド樹脂にNMPを加え固形分濃度が20重量%となるように調整した。樹脂組成及び得られた樹脂の溶液粘度を表2に示した。

【0033】ポリイミド樹脂組成物の調製

ポリイミドA溶液150gとポリイミドB溶液50gを、完全に混合させた後、この混合溶液をガラス基板上に流延し、ドクターブレードをもちいてキャストした。更に、これを窒素気流下のイナートオーブン中で、100°Cで60分、150°Cで60分で乾燥させた後、樹脂層をガラス基板から隔離し、ステンレス製の金属枠に固定した。これを、200°Cで10分間乾燥させ、耐熱性樹脂組成物のフィルムを得た。

【0034】このフィルムを更に、250°Cで10分の熱処理を行った後、物性測定を行った。このフィルムを接着フィルムとして用いて、250°Cで10分、19.6MPaの圧力で、銅、ステンレスとの接着強度の測定を行った。これらの結果を表3に示した。また、200°Cで10分間乾燥させ、得られた耐熱性樹脂組成物のフィルムを、250°Cで1

0分、350°C10分間、19.6MPaの圧力で、銅、ステンレスとの接着強度の測定を行った。200°Cで10分間乾燥後、フィルムを、250°Cで10分、350°C10分間の熱処理を行った後の、耐熱性樹脂組成物のフィルム物性測定を行った。これらの結果を表4に示す。

【0035】なお、ガラス転移温度(Tg)は、動的粘弹性測定装置(DMA)、熱膨張係数は、熱機械分析装置(TMA)を、熱分解開始温度(5%重量減少温度)は、熱重量分析装置(TGA)を用いて曲げ強度及び曲げ弾性率はJIS K 6911に準じて測定を行った。接着強度については、50μmの厚みの金属被着体の間に、上記方法により得られたフィルム状接着剤を挟み込み、加圧プレスを用いて所定の圧着温度(最終温度250°C及び最終温度350°C)、圧着圧力(19.6MPa)にてJIS K 6850に従って評価を行った。接着後、180°C剥離(T剥離)強度をオートグラフAG-500A(島津製作所(株)製)を用いて測定を行った。溶解性は、0.5gの樹脂を100mLのTHFとNMPに対する溶解性について行った。○は、完全溶解を示し、×は不溶を示す。

【0036】実施例2～8

ポリイミド原料の組成以外は、実施例1の記載と同様にしてポリイミド樹脂組成物を製造し、同様にして評価を行った。

【0037】比較例1～3

樹脂の原料組成が異なる以外は、実施例1の記載とにしてポリイミド樹脂組成物を製造し、同様にして評価を行った。ポリイミドAの原料組成を表1に、ポリイミドBの原料組成を表2にまとめて示す。また、250°C処理で得られたフィルムの物性を表3に、350°C処理で得られたフィルムの物性を表4にまとめて示す。ポリイミド樹脂の原料組成を表1及び表2に、250°C乾燥で、得られたフィルムの物性を表3に、350°C乾燥で得られたフィルムの物性を表4に示す。

【0038】

【表1】

実施例	テトラカルボン酸無水物(mol%)	ジアミノ化合物(mol%)	溶液粘度(c.p.)
1	BTDA(100)	BAPS(90), PSX800(10)	18,500
2	DSDA(100)	BAPSM(90), PSX800(10)	26,300
3	BTDA(100)	BAPP(80), PSX800(10)	12,400
4	ODPA(100)	BAPB(80), PSX800(10)	16,650
5	BTDA(90), PMDA(10)	BAPS(70), PSX1000(10)	17,900
6	DSDA(50), BTDA(50)	BAPSM(70), PSX1000(10)	19,340
7	BTDA(100)	BAPSM(80), PSX1000(20)	21,600
8	DSDA(100)	BAPSM(90), PSX1000(10)	24,500
比較例			
1	BTDA(100)	BAPSM(100)	25,570
2	DSDA(100)	BAPP(100)	16,630
3	ODPA(100)	BAPB(80), PSX1000(20)	20,300

【0039】

【表2】

実施例	テトラカルボン酸無水物 (mol%)	ジアミノ化合物 (mol%)	PEPA mol%	溶液粘度 c.p.
1	BTDA (90)	BAPS (100)	(20)	1,600
2	DSDA (90)	BAPSM (100)	(20)	2,300
3	BTDA (90)	BAPP (80), PSX800 (10)	(20)	2,400
4	ODPA (90)	BAPB (80), PSX800 (10)	(20)	1,650
5	BTDA (80), PMDA (10)	BAPS (70), PSX1000 (10)	(20)	1,900
6	DSDA (40), BTDA (50)	BAPSM (70), PSX1000 (10)	(20)	1,340
7	BTDA (90)	BAPSM (80), PSX1000 (20)	(20)	2,600
8	DSDA (90)	BAPSM (90), PSX1000 (10)	(20)	2,500
比較例				
1	BTDA (100)	BAPSM (100)	-	25,570
2	DSDA (100)	BAPP (100)	-	16,630
3	ODPA (100)	BAPB (80), PSX1000 (20)	-	20,300

【0040】

【表3】

実施例	T _g (°C)	熱膨脹 係数 ppm/°C	引張弾 性率 (GPa)	引張 強度 (MPa)	吸水 率 (%)	密着性		溶解性 THF/NMP
						(kN/m)	対鋼板 対銅	
1	216	62	2.40	186	0.6	1.55	1.46	○/○
2	203	58	2.55	173	0.2	1.47	1.40	○/○
3	192	65	2.20	165	0.3	1.23	1.32	○/○
4	205	61	2.15	154	0.3	1.25	1.28	○/○
5	182	72	2.00	158	0.4	1.35	1.40	○/○
6	167	75	1.95	147	0.5	1.10	1.25	○/○
7	182	70	2.15	160	0.5	1.50	1.45	○/○
8	198	60	2.25	180	0.1	1.32	1.40	○/○
比較例								
1	265	40	2.75	221	2.5	0.71	0.77	○/○
2	236	45	2.60	195	2.6	0.46	0.51	○/○
3	180	72	1.98	141	0.3	0.25	0.32	○/○

【0041】

【表4】

実施例	T _g (°C)	熱膨脹 係数 ppm/°C	引張弾 性率 (GPa)	引張 強度 (GPa)	吸水 率 (%)	密着性		溶解性 THF/NMP
						(kN/m)	対鋼板 対銅	
1	228	40	2.52	180	0.4	1.70	1.54	×/×
2	215	45	2.67	171	0.2	1.62	1.52	×/×
3	203	66	2.41	162	0.4	1.44	1.47	×/×
4	211	63	2.33	160	0.3	1.47	1.38	×/×
5	195	67	2.21	151	0.2	1.54	1.47	×/×
6	178	55	2.05	142	0.3	1.34	1.26	×/×
7	196	65	2.33	155	0.4	1.65	1.45	×/×
8	210	40	2.54	174	0.1	1.57	1.45	×/×
比較例								
1 ¹⁾	265	95	2.75	221	2.5	0.71	0.77	○/○
2 ¹⁾	140	112	2.60	195	2.6	0.46	0.51	○/○
3 ¹⁾	180	72	1.98	141	0.3	0.25	0.32	○/○

1) 硬化反応性を有していないので、硬化前の数値を記載

【0042】

【発明の効果】本発明のポリイミド樹脂組成物は、耐熱性において優れ、銅やステンレス等の金属に対する密着性にも優れた特性を有する。更に、電気特性や機械的特性も良好なため、プリント配線板用積層板、プリント配線板、半導体封止材、半導体搭載用モジュール、IC封止材その他各種電子部品周辺部材として、また、これら

に用いられる材料の機能向上のための添加剤としても有用である。自動車、航空機部材、建築部材等の他、炭素繊維や炭素電極、各種複合材料等のバインダーやマトリックス樹脂として用いることができる。更に、本発明の耐熱性樹脂は、ワニスとして用いられるだけでなく、フィルム、シート、繊維等の形態で利用できる。

フロントページの続き

F ターム (参考) 4J002 CM04W CM04X GJ01 HA05
4J038 DJ021 DL031 NA14 NA15
PB09
4J040 EH031 EK031 LA08 NA19
4J043 PA08 PB23 QB15 QB26 QB31
RA35 SA06 TA22 UA032
UA122 UA131 UA132 UA141
UA151 UA262 UA332 UA762
UB011 UB021 UB022 UB061
UB062 UB121 UB122 UB131
UB141 UB152 UB281 UB301
UB302 UB321 UB401 UB402
VA012 VA021 VA022 VA031
VA051 VA062 VA092 VA102
XA13 ZA02 ZA12 ZB01